

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20720131150057

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

文书形成时间的鉴定研究

Study on Identifying the Date of Documents

郑 津

指导教师姓名: 邹友思教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2016 年 5 月

论文答辩时间: 2016 年 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 5 月

Study on Identifying the Date of Documents



A Thesis Presented for Master of Science

at Xiamen University

By

Jin Zheng

Advisor: Prof. Yousi Zou

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2016

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 文书形成时间鉴定研究简介	1
1.1.1 文书的组成.....	1
1.1.2 文书形成时间的鉴定方法.....	1
1.1.2.1 静态法和动态法.....	1
1.1.2.2 自然老化法和人工老化法.....	2
1.1.2.3 分离法、谱学法和物理测量法.....	2
1.1.3 文书形成时间鉴定的研究展望.....	3
1.2 蓝色油性圆珠笔文书的形成时间鉴定研究简介	4
1.2.1 蓝色油性圆珠笔的组成.....	4
1.2.2 蓝色油性圆珠笔文书的老化机理.....	5
1.2.3 蓝色油性圆珠笔文书形成时间的鉴定方法及鉴定成果.....	6
1.2.3.1 通过研究溶剂的变化.....	6
1.2.3.2 通过研究染料的变化.....	8
1.2.3.3 通过研究树脂的变化.....	10
1.2.3.4 通过研究笔墨中其它信号的变化.....	11
1.2.3.5 小结.....	11
1.3 红色印油印文的形成时间鉴定研究简介	12
1.3.1 红色印油的组成.....	12
1.3.2 红色印油印文的老化机理.....	13
1.3.3 红色印油印文形成时间的鉴定方法及鉴定成果.....	13
1.3.3.1 通过研究溶剂的变化.....	13
1.3.3.2 通过研究色料的变化.....	14
1.3.3.3 通过研究连接料的变化.....	14
1.3.3.4 通过研究印油中其它信号的变化.....	15

1.3.3.5 小结.....	16
1.4 本文的研究意义和主要内容	16
第二章 蓝色油性圆珠笔文书形成时间的鉴定研究.....	18
2.1 引言	18
2.2 实验部分	18
2.2.1 实验原料.....	18
2.2.2 实验仪器.....	20
2.2.3 实验步骤.....	20
2.2.4 测试与表征方法.....	21
2.3 结果与讨论	21
2.3.1 原料表征.....	21
2.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 研究苯氧基乙醇的变化鉴定 4 个月内的文书.....	23
2.3.2.1 自然老化法.....	28
2.3.2.2 紫外光老化法.....	31
2.3.2.3 热氧老化法.....	33
2.3.2.4 太阳光老化法.....	35
2.3.3 FTIR (反射) 研究 1585cm^{-1} 特征吸收峰的变化鉴定 5-12 个月的文书.....	37
2.3.3.1 自然老化法.....	37
2.3.3.2 紫外光老化法.....	39
2.3.3.3 太阳光老化法.....	42
2.3.4 1981-2012 不同年份圆珠笔文书形成时间的研究	42
2.4 本章小结	47
第三章 红色印油印文形成时间的鉴定研究.....	49
3.1 引言	49
3.2 实验部分	49
3.2.1 实验原料.....	49
3.2.2 实验仪器.....	50
3.2.3 实验步骤.....	51

3.2.4 测试与表征方法.....	52
3.3 结果与讨论	52
3.3.1 原料表征.....	52
3.3.2 $^1\text{H-NMR}$ 研究不饱和 C-H 的变化鉴定 12 个月内的印文	53
3.3.2.1 自然老化法.....	55
3.3.2.2 紫外光老化法.....	57
3.3.2.3 太阳光老化法.....	59
3.3.2.4 UV-Vis 对不饱和 C-H 的定性监测.....	61
3.3.3 $^1\text{H-NMR}$ 研究酯 H 的变化鉴定 12 个月内的印文	62
3.3.3.1 自然老化法.....	62
3.3.3.2 紫外光老化法.....	63
3.3.3.3 太阳光老化法.....	65
3.3.4 FTIR (透射) 研究羰基的变化鉴定 12 个月内的印文	67
3.3.4.1 自然老化法.....	67
3.3.4.2 紫外光老化法.....	69
3.3.4.3 太阳光老化法.....	71
3.3.5 1999-2007 不同年份印油印文形成时间的研究	72
3.3.5.1 FTIR (反射) 法	73
3.3.5.2 FTIR (透射) 法	76
3.3.5.3 $^1\text{H-NMR}$ 法	77
3.4 本章小结	78
第四章 全文总结	82
参考文献.....	85
硕士期间发表的论文	91
致 谢.....	92

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English.....	III
Chapter I Review	1
1.1 Brief Introduction of Documents Dating	1
1.1.1 Compositions of Documents.....	1
1.1.2 Methods of Documents Dating	1
1.1.2.1 Static and Dynamic	1
1.1.2.2 Natural Aging and Artificial Aging.....	2
1.1.2.3 Separation, Spectrum and Physical Measurement	2
1.1.3 Outlook of Documents Dating.....	3
1.2 Brief Introduction of Identifying the Date of Blue-Oily Ballpoint Pen	
Files.....	4
1.2.1 Compositions of Blue-Oily Ballpoint Pens	4
1.2.2 Aging Mechanism of Blue-Oily Ballpoint Pen Files	5
1.2.3 Existing Methods and Results of Dating	6
1.2.3.1 By Studying Solvents.....	6
1.2.3.2 By Studying Dyes	8
1.2.3.3 By Studying Resins.....	10
1.2.3.4 By Studying Other Signals.....	11
1.2.3.5 Summary	11
1.3 Brief Introduction of Identifying the Date of Red-Stamp-Pad Ink Seals	12
1.3.1 Compositions of Red-Stamp-Pad Inks.....	12
1.3.2 Aging Mechanism of Red-Stamp-Pad Ink Seals.....	13
1.3.3 Existing Methods and Results of Dating	13
1.3.3.1 By Studying Solvents.....	13
1.3.3.2 By Studying Colorants.....	14
1.3.3.3 By Studying Binders	14

1.3.3.4 By Studying Other Signals.....	15
1.3.3.5 Summary	16
1.4 Plan of This Work	16
Chapter II Identifying the Date of Blue-Oily Ballpoint Pen Files..	18
2.1 Introduction.....	18
2.2 Experiment	18
2.2.1 Materials	18
2.2.2 Instruments.....	20
2.2.3 Experimental Procedure.....	20
2.2.4 Measurement and Characterization.....	21
2.3 Results and Discussions	21
2.3.1 Characterization of Materials.....	21
2.3.2 Dating Files within 4 Months by $^1\text{H-NMR}$ Studying on 2-phenoxyethanol.....	23
2.3.2.1 Natural Aging.....	28
2.3.2.2 UV-Induced Aging	31
2.3.2.3 Thermo-Oxidative Aging	33
2.3.2.4 Sunlight Aging	35
2.3.3 Dating Files between 5 to 12 Months by FTIR(ATR) Studying on the Peak at 1585cm^{-1}	37
2.3.3.1 Natural Aging.....	37
2.3.3.2 UV-Induced Aging	39
2.3.3.3 Sunlight Aging	42
2.3.4 Study on Different-Year Ballpoint Pen Files	42
2.4 Chapter Summary	47
Chapter III Identifying the Date of Red-Stamp-Pad Ink Seals	49
3.1 Introduction.....	49
3.2 Experiment	49
3.2.1 Materials	49

3.2.2 Instruments.....	50
3.2.3 Experimental Procedure.....	51
3.2.4 Measurement and Characterization.....	52
3.3 Results and Discussions	52
3.3.1 Characterization of Materials.....	52
3.3.2 Dating Files within 12 Months by $^1\text{H-NMR}$ and UV-Vis Studying on the Peak at $\delta 5.65-5.20$	53
3.3.2.1 Natural Aging.....	55
3.3.2.2 UV-Induced Aging	57
3.3.2.3 Sunlight Aging	59
3.3.2.4 Monitoring the Changes by UV-Vis.....	61
3.3.3 Dating Files within 12 Months by $^1\text{H-NMR}$ Studying on the Peak at $\delta 4.30$	62
3.3.3.1 Natural Aging.....	62
3.3.3.2 UV-Induced Aging	63
3.3.3.3 Sunlight Aging	65
3.3.4 Dating Files within 12 Months by FTIR(T) Studying on the Peak at 1743cm^{-1}	67
3.3.4.1 Natural Aging.....	67
3.3.4.2 UV-Induced Aging	69
3.3.4.3 Sunlight Aging	71
3.3.5 Study on Different-Year Red-Stamp-Pad Ink Seals	72
3.3.5.1 By FTIR(ATR).....	73
3.3.5.2 By FTIR(T)	76
3.3.5.3 By $^1\text{H-NMR}$	77
3.4 Chapter Summary	78
Chapter IV Conclusion	82
References.....	85
Publications in the Master Degree Duration.....	91

Acknowledgements	92
-------------------------------	----

厦门大学博硕士论文摘要库

摘要

文书形成时间的鉴定一直是司法鉴定工作的热点和难点,蓝色油性圆珠笔文书和红色印油印文的形成时间鉴定是文书形成时间鉴定的重要组成部分。在现有的得到自然老化标准曲线的相关研究中,少数工作建立了人工老化与自然老化的关系,但并未对此类关系的通用性进行探讨;亦少有研究分析论证自然老化曲线的适用性。本文采用 $^1\text{H-NMR}$ 、FTIR、UV-Vis 方法开展了蓝色油性圆珠笔文书和红色印油印文的形成时间鉴定研究,具体研究内容如下:

1. MG-115 蓝色油性圆珠笔文书形成时间的鉴定研究

(1) 用 $^1\text{H-NMR}$ 研究苯氧基乙醇随自然老化、人工老化、太阳光老化时间的变化。发现自然老化标准曲线 y_{n1} 能够准确鉴定形成时间在 4 个月内的圆珠笔文书;太阳光老化标准曲线 y_{s1} 能够准确鉴定形成时间在 1 个月内的每天受到 6h 太阳光照射的圆珠笔文书;得到自然老化时间与人工老化时间的关系式(3)、(4)、(6)、(7),能够用于推测文书的形成时间。

(2) 用 FTIR (反射) 研究 1585cm^{-1} 特征吸收峰随自然老化、人工老化、太阳光老化时间的变化。发现自然老化标准曲线 y_{n2} 能够准确鉴定形成时间在 5-12 个月的圆珠笔文书;得到自然老化时间与人工老化时间的关系式(9),能够用于推测文书的形成时间;该法暂不适用于受到太阳光照射的文书的鉴定。

2. 用 FTIR (反射) 研究不同年份的圆珠笔文书,经过 35 年,仍然可以检测到 1585cm^{-1} 特征吸收峰的存在。

3. 工-431 红色印油印文形成时间的鉴定研究

(1) 用 $^1\text{H-NMR}$ 、UV-Vis 研究不饱和 C-H ($\delta 5.65-5.20$) 随自然老化、人工老化、太阳光老化时间的变化。发现自然老化标准曲线 y_{n3} 能够准确鉴定形成时间在 20 天-12 个月的印文;太阳光老化标准曲线 y_{s2} 能够准确鉴定形成时间在 15 天内的每天受到 6h 太阳光照射的印文;得到自然老化时间与人工老化时间的关系式(11),能够用于推测文书的形成时间,对比了式(11)和式(9)的通用性。

(2) 用 $^1\text{H-NMR}$ 研究酯 H ($\delta 4.30$) 随自然老化、人工老化、太阳光老化时间的变化。发现自然老化标准曲线 y_{n4} 能够准确鉴定形成时间在 20 天-12 个月的印文;太阳光老化标准曲线 y_{s3} 能够准确鉴定形成时间在 1 个月内的每天受到 6h

太阳光照射的印文；得到自然老化时间与人工老化时间的关系式（14），能够用于推测文书的形成时间。

（3）用 FTIR（透射）研究羰基（ 1743cm^{-1} ）随自然老化、人工老化、太阳光老化时间的变化。发现自然老化标准曲线 y_{n5} 能够准确鉴定形成时间在 1-12 个月的印文；太阳光老化标准曲线 y_{s4} 能够准确鉴定形成时间在 20 天内的每天受到 6h 太阳光照射的印文；得到自然老化时间与人工老化时间的关系式（18），能够用于推测文书的形成时间，对比了式（18）和式（14）的通用性。

4. 用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 研究不同年份的印油印文，FTIR（反射）的检测效果最好，经过 15 年，FTIR（反射）仍然可以检测到“厦大”章中的 1725 cm^{-1} 特征吸收峰。

5. 采用 $^1\text{H-NMR}$ 鉴定文书形成时间的方法迄今为止未见报道。 $^1\text{H-NMR}$ 和 FTIR（反射）联用可准确鉴定形成时间在 1 年内的圆珠笔文书；采用 $^1\text{H-NMR}$ 测定不饱和 C-H 或酯氢可准确鉴定形成时间在 1 年内的印油印文，通过 FTIR（透射）测定羰基同样可用于 1 年内印油印文的准确鉴定。

关键词：形成时间；圆珠笔文书；印油印文

Abstract

Dating documents remains challenging but also a hot spot in forensic science. Two important parts are included: dating blue-oily ballpoint pen files and dating red-stamp-pad ink seals. Among all related researches involving natural-aging standard curves, the minority have established the relation between natural aging and artificial aging but without discussing its universality, few have analyzed the applicability of standard curves.

In this paper, $^1\text{H-NMR}$, FTIR and UV-Vis were used to study the dating of blue-oily ballpoint pen files and red-stamp-pad ink seals. Five main sections covered are as follows:

1. Identifying the date of MG-115 files

(1) $^1\text{H-NMR}$ was used to investigate the changes of 2-phenoxyethanol under natural aging, artificial aging and sunlight aging. The fitted natural-aging standard curve y_{n1} could be used to date ballpoint pen files within 4 months precisely while the sunlight-aging standard curve y_{s1} worked well for files within 1 month which received 6h sunlight a day. Formula (3), (4), (6) and (7) revealed the relation between natural aging and artificial aging, offering help for files dating.

(2) FTIR(ATR) was used to investigate the changes of the peak at 1585cm^{-1} under natural aging, artificial aging and sunlight aging. The fitted natural-aging standard curve y_{n2} could be used to date files between 5 to 12 months precisely. The formula (9) had a similar effect with formula (3). However, FTIR(ATR) was not suitable for sunlight-aging yet.

2. Ballpoint pen files collected from different years were studied by FTIR(ATR). The peak at 1585cm^{-1} could still be detected after 35 years.

3. Identifying the date of Gong-431 seals

(1) $^1\text{H-NMR}$ and UV-Vis were used to investigate the changes of peak at $\delta 5.65-5.20$ under natural aging, artificial aging and sunlight aging. The fitted natural-aging standard curve y_{n3} could be used to date seals between 20 days to 12

months precisely while the sunlight-aging standard curve y_{s2} worked well for files within 15 days which received 6h sunlight a day. Formula (11) revealed the relation between natural aging and artificial aging, offering help for seals dating, also, the universality of formula (11) and (9) was compared.

(2) $^1\text{H-NMR}$ was used to investigate the changes of peak at $\delta 4.30$ under natural aging, artificial aging and sunlight aging. The fitted natural-aging standard curve y_{n4} could be used to date seals between 20 days to 12 months precisely while the standard curve y_{s3} worked well for sunlight-aging files within 1 month. The formula (14) had a similar effect with formula (11).

(3) FTIR(T) was used to investigate the changes of peak at 1743cm^{-1} under natural aging, artificial aging and sunlight aging. The fitted natural-aging standard curve y_{n5} could be used to date seals between 1 to 12 months precisely while the standard curve y_{s4} worked well for sunlight-aging files within 20 days. Formula (18) revealed the relation between natural aging and artificial aging, and the universality of formula (18) and (14) was compared.

4. Red-stamp-pad ink seals collected from different years were studied by FTIR and $^1\text{H-NMR}$. FTIR(ATR) showed better detection effect than the other two methods, by which, the peak at 1725cm^{-1} in "Xiamen University" seals could still be monitored after 15 years.

5. There hasn't been a report applying $^1\text{H-NMR}$ in documents dating previously. $^1\text{H-NMR}$ combined with FTIR(ATR) could be used to date ballpoint pen files within 1 year precisely. As for stamp-pad ink seals, $^1\text{H-NMR}$ which detected the unsaturated hydrogen or ester hydrogen could date seals within 1 year precisely while FTIR(T) monitoring the carbonyl showed the same effect.

Key Words: Date of documents; Ballpoint pen files; Stamp-pad ink seals

第一章 绪论

1.1 文书形成时间鉴定研究简介

随着社会经济的不断发展，人们在各类公共事务活动中的交往增加，票据、证件、合同、契约等文书已经成为现代生活中不可缺少的重要凭据^[1]。然而，这些文书也常常成为不法分子犯罪的工具，在司法鉴定工作中，要求鉴定文书形成时间的案件数量有增无减，司法鉴定工作者在文书形成时间鉴定方面的研究也从未间断。

1.1.1 文书的组成

一份文书，由载体、墨迹和界面组成^[2]。载体可以是 A4 纸、复印纸、作业纸等；墨迹可来源于不同的书写工具，如圆珠笔、钢笔、中性笔、打印油墨、印油等；界面则是墨迹与载体之间的交界面。这三个组成部分成为研究文书形成时间的依据。其中，关于书写工具墨迹的研究最多，有关纸张和界面的研究相对较少。

1.1.2 文书形成时间的鉴定方法

文书的形成时间可分为绝对形成时间和相对形成时间：前者指文书的客观形成时间，后者指文书形成时间的先后。相比而言，文书绝对形成时间的鉴定难度较相对形成时间大，目前的研究主要集中于相对形成时间，然而在实际案件中，往往需要知道的是文书的绝对形成时间，因此文书绝对形成时间的鉴定研究工作至关重要。

1.1.2.1 静态法和动态法

根据研究对象的不同，可将文书形成时间的鉴定方法分为静态法和动态法。

静态法是根据书写工具或其中成分的生产日期来推断文书的最早形成时间，这种方法属于绝对形成时间鉴定的范畴。动态法是根据书写工具中的成分随时间

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.